

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

E P U S P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 11300PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 4 6 4 5	国際出願日 (日.月.年) 01.06.01	優先日 (日.月.年) 01.06.00
出願人 (氏名又は名称) 横浜ゴム株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05K9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2001

日本国登録実用新案公報 1994-2001

日本国実用新案登録公報 1996-2001

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 53-92854, A (ユニチカ株式会社), 15. 08月, 1978 (15. 08. 78), 第2ページ右上欄第7行-右下欄第7行, ファミリー無し	1-6
Y	JP, 2000-151179, A (北川工業株式会社), 30. 05月, 2000 (30. 05. 00), 項目第【0007】, ファミリー無し	1-6
Y	JP, 2-170860, A (大塚化学株式会社), 02. 07月, 1990 (02. 07. 90), 第2ページ左上欄第8-15行, ファミリー無し	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田博之

3S

8917

電話番号 03-3581-1101 内線 3389

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-092854

(43)Date of publication of application : 15.08.1978

(51)Int.Cl.

C08K 3/08
C08L 67/02
C08L 77/00

(21)Application number : 52-008115

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 26.01.1977

(72)Inventor : KUDO KAZUNARI
SHINONOME OSAMI
YUGAWA SEIICHI
TANASE HIROAKI
HAYASHI MINORU

(54) ANTISTATIC SYNTHETIC POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Go prepare a composition having permanent antistatic effect by dispersing fine particles of TiO₂ coated with SnO₂ and optionally carbon black powder in a synthetic polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—92854

⑪Int. Cl.³ 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)8月15日
C 08 K 3/08 CAD 25(r) A 251.22 7144—48
C 08 L 67/02 25(1) D 4 6746—48 発明の数 2
C 08 L 77/00 25(1) D 32 7438—48 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭制電性合成重合体組成物

⑮特 願 昭52—8115
⑯出 願 昭52(1977)1月26日
⑰発 明 者 工藤和成
城陽市寺田尼塚68—375
同 東雲修身
京都市伏見区石田森南町34

⑱発 明 者 湯川精一
宇治市菟道大垣内34—2
同 棚瀬裕明
京都市伏見区石田桜木町3
同 林稔
宇治市宇治戸ノ内33
⑲出 願 人 ユニチカ株式会社
尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1. 発明の名称

制電性合成重合体組成物

2. 特許請求の範囲

1. 合成重合体中に酸化第二錫で表面をコーティングした酸化チタン微粒子を分散せしめた制電性合成重合体組成物。
2. 酸化チタン微粒子が酸化チタンの10～50重量%の酸化第二錫で表面をコーティングしたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 酸化第二錫で表面をコーティングした酸化チタン微粒子が組成物の5～20重量%を占める特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。
4. 合成重合体がポリアミドである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
5. 合成重合体がポリエステルである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6. 合成重合体中に酸化第二錫で表面をコーティングした酸化チタン微粒子とカーボンブラックとを分散せしめた制電性合成重合体組成物。

7. 酸化チタン微粒子が酸化チタンの10～50重量%の酸化第二錫で表面をコーティングしたものである特許請求の範囲第6項記載の組成物。

8. 酸化第二錫で表面をコーティングした酸化チタン微粒子が組成物の1～10重量%、カーボンブラックが組成物の3～18重量%でかつ両者の合計が組成物の5～20重量%である特許請求の範囲第6項記載の組成物。

9. 合成重合体がポリアミドである特許請求の範囲第6項記載の組成物。

10. 合成重合体がポリエステルである特許請求の範囲第6項記載の組成物。

5. 発明の詳細な説明

本発明は制電性合成重合体組成物に関するものであり、詳しくは合成重合体中に酸化第二錫

で表面をコーティングした酸化チタン微粒子（以下 $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ という）を分散せしめた制電性合成重合体組成物、およびかかる組成物においてさらにカーボンブラックを分散せしめた制電性合成重合体組成物に関するものである。

一般に合成重合体は優れた物理的性質や化学的性質を有するため広く利用されているが、絶縁抵抗性が高く、帯電し易い傾向があり、実際の使用に際しての重要な問題の一つになっている。この帯電性を抑制するために種々の方法が試みられ、イオン系あるいは非イオン系の界面活性剤、金属粉、カーボンブラックなどを重合時あるいは成型時に合成重合体中に導入する方法は恒久的な制電性を与える点で最も有効なものとされ、すでに実用化されているものもある。

しかしながら、これらの帯電防止剤は合成重合体中への分散が悪かったり、合成重合体の性質を低下させたりするものが多い。

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意研究の

結果、また、粒子は合成重合体中への分散をよくするためできるだけ小さいものが望ましく、通常 $0.1 \sim 5.0$ ミクロン程度のものが使用される。

また、 $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ を合成重合体に単独で分散せしめる場合にはその配合量は組成物 $3 \sim 20$ 重量%とすることが望ましい。3重量%より少ない量では良好な制電効果が発揮されない場合があり、20重量%より多い量ではそれ以上の制電効果が発揮されないだけでなく、粒子の分散性の低下、合成重合体の品質劣化につながる場合があるからである。

次に、本発明において使用されるカーボンブラックとしてはアセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどのうち $10 \sim 500$ ミリミクロンの粒径をもつものが望ましく、高度なストラクチャーを有するものが好ましい。

本発明において $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ およびカーボンブラックを合成重合体に分散せしめるとき、その配

特開昭53-92854(2)

結果、合成重合体中に $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ を単独で分散せしめるか、 $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ およびカーボンブラックを分散せしめることにより、該合成重合体本来の優れた性質を損うことなく、分散性良好で恒久的な制電効果が得られることを見出し、冒頭に記載した如き本発明に到達したものである。

本発明における合成重合体とは、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ビニル系重合体、ジエン系重合体、フェノール樹脂、尿素樹脂などが挙げられるが、特にポリアミドおよびポリエステルが代表的なものである。

次に、本発明において使用される $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ は、通常酸化チタン微粒子を錫塩の溶液、例えば塩化錫の水溶液中に浸漬して表面を錫塩でコーティングした後、焼成して酸化第二錫とすることにより容易に得られるものであり、この際用いられる錫塩は第一錫塩、第二錫塩のいずれでもよく、コーティング量は酸化第二錫として酸化チタンに対して $10 \sim 50$ 重量%であることが

合量は $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ が組成物の $1 \sim 10$ 重量%、カーボンブラックが組成物の $3 \sim 18$ 重量%で、かつ両者の合計が組成物の $5 \sim 20$ 重量%となるようにすることが望ましい。

この範囲を満足させない場合には、良好な制電効果や粒子の分散性が発揮されない場合が多いからである。

$\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ または $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ およびカーボンブラックの合成重合体への配合は成型以前の任意の段階でなされるが、配合時には粒子の分散をできるだけ均一にするため攪拌混合することが好ましい。また、 $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ とカーボンブラックとを含む重合体組成物を調製する場合、 $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ およびカーボンブラックは同時にまたは別々に配合される。

本発明には $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ または $\text{Ba} \cdot \text{Ti}$ およびカーボンブラックを大量に含むマスターポリマーをつくりこれを他の合成重合体にブレンドしたものや、非制電性の合成重合体の表面を本発明で得られる制電性重合体組成物で包んだものも

含まれ、これらは操業性の向上や合成重合体の品質の向上に役立つことが多い。

本発明による制電性合成重合体組成物は繊維（複合繊維の一成分とする場合を含む）、プラスチック、フィルム、ゴム、塗料などとしてすぐれた性質を有する製品を提供し、その工業的価値はきわめて大きいものである。

以下実施例によって本発明を具体的に説明する。

実施例 1

ナイロン 6 のチップ 90 部と表面を 10 重量%の酸化第二錫でコーティングした酸化チタン微粒子 10 部を回転式乾燥機に入れ窒素雰囲気中 120℃で 5 時間乾燥した後、エクストルーダー型熔融紡糸機を使用し、熔融温度 265℃、滞留時間 20 分、紡糸速度 600 m/min、ノズル孔数 36 個の条件で紡糸し、次いで延伸温度 70℃、延伸速度 500 m/min、延伸倍率 3.3 倍の条件で延伸し、100 デニール/36 フィラメントのナイロン繊維を得た。製糸時の操業

性は良好であり、繊維の強度は 4.5 g/d、伸度は 10%であった。

この繊維を筒織し、50 g/m²の織地となし、不飽和長鎖アルコール硫酸エステルナトリウム塩 0.5 重量%水溶液中で沸騰下に 2 時間洗浄した。かくして得られた織地の帯電性を京大化研式ロータリースタックテスターを用いて測定した結果、20℃、40%RH の雰囲気中での絹を摩擦布としての摩擦帯電圧が 200 ボルトと非常に優れた制電性を有していることが認められた。

なお、表面が酸化第二錫でコーティングされていない酸化チタン微粒子 10%を含むナイロン 6 繊維の織地についての同様の試験の結果、摩擦帯電圧は 2000 ボルトであった。

実施例 2～7

ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ナイロン 66 に、表面を 20 重量%の酸化第二錫でコーティングした酸化チタン微粒子を配合し、エクストルーダー型フィルム成型機を用

いて厚さ 0.1 mm のフィルムに熔融成型した後、実施例 1 と同様の方法で帯電性を測定した結果を第 1 表に示す。

いずれも熔融成型時の操業性は良好であり、フィルムとしての性質も優れていた。第 1 表から明らかなようにいずれも良好な制電性能を有していることが認められた。

第 1 表

実施例 番号	ポリマー	粒子配合量 (重量%)	摩擦帯電圧 (ボルト)
2	ポリエチレンテレフタレート	5	500
3	ポリエチレンテレフタレート	20	100
4	ポリプロピレン	4	600
5	ポリプロピレン	10	200
6	ナイロン 66	5	500
7	ナイロン 66	15	100

実施例 8

ナイロン 6 のチップ 90 部、表面を 10 重量%の酸化第二錫でコーティングした酸化チタン

微粒子 5 部、カーボンブラック 5 部を回転式乾燥機に入れ窒素雰囲気中 120℃で 5 時間乾燥した後、エクストルーダー型熔融紡糸機を使用し、熔融温度 270℃、滞留時間 20 分、紡糸速度 600 m/min、ノズル孔数 12 個の条件で紡糸し、次いで延伸温度 70℃、延伸速度 500 m/min、延伸倍率 3.3 倍の条件で延伸し、100 デニール/12 フィラメントのナイロン 6 繊維を得た。製糸時の操業性は良好であり、繊維の強度は 4.5 g/d、伸度は 15%であった。

得られた繊維を実施例 1 と同様に筒織、精練し、帯電性を測定した結果、摩擦帯電圧が 200 ボルトと非常に優れた制電性を有していることが認められた。

実施例 9～13

ポリエチレンテレフタレートのチップに表面を 20 重量%の酸化第二錫でコーティングした酸化チタン微粒子 (X 重量%) とカーボンブラック (Y 重量%) とを各種の割合で混合し、エクストルーダー型フィルム成型機を用いて厚さ

0.1mmのフィルムに溶解成型した後、実施例1と同様の方法で帯電性を測定した結果を第2表に示す。表から明らかなようにいずれも良好な分散性、制電性を有していることが認められた。なおいずれも成型時の操業性は良好であった。

第2表

実施例 番号	配 合 量			粒 子 の 分 散 性	帯 電 圧 (ボルト)
	X	Y	X+Y		
9	2	3	5	良 好	700
10	1	4	5	良 好	800
11	5	5	10	良 好	400
12	5	10	15	良 好	300
13	10	10	20	良 好	200

比較例 1

表面を10重量部の酸化第二錫でコーティングした酸化チタン微粒子を2部とした以外は、実施例1と全く同様の操作で調製、調成、処理

し、帯電性を測定した結果、摩擦帯電圧は1500ボルトであった。

比較例 2

実施例1においてナイロン6チップを77部、表面を酸化第二錫でコーティングした酸化チタン微粒子を23部とした以外は、実施例1と同様の操作で溶解紡糸したが、糸切れが多発し、繊維中には粒子の集塊が観察された。

比較例 3～6

XとYの量を変えた以外は実施例9～13と全く同様の操作を行なった結果を第3表に示すように、前述の望ましい範囲を満足しないものは、制電性または粒子の分散性が十分でないことが認められた。

第3表

比較例 番号	配 合 量			粒 子 の 分 散 性	帯 電 圧 (ボルト)
	X	Y	X+Y		
3	1	3	4	良 好	2000
4	3	2	5	良 好	2000
5	4	18	22	不 良	300
6	10	15	25	不 良	200

特許出願人 ユニテカ株式会社